



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 197 48 849 A 1

61 Int. Cl.⁶
G 01 N 21/35
G 01 N 21/05

21 Aktenzeichen: 197 48 849.8
22 Anmeldetag: 5. 11. 97
41 Offenlegungstag: 7. 5. 98

DE 197 48 849 A 1

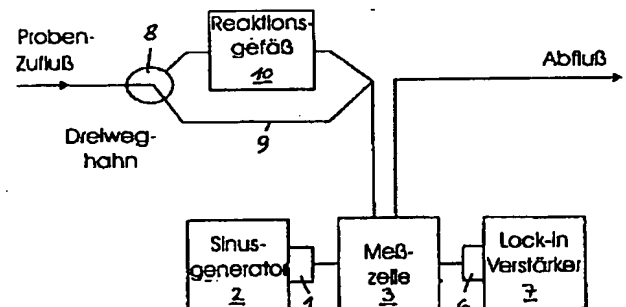
30 Unionspriorität:
1940/96 06. 11. 96 AT
71 Anmelder:
Anton Paar GmbH, Graz, AT
74 Vertreter:
Klunker und Kollegen, 80797 München

72 Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Vorrichtung und Verfahren zur Messung der Konzentration von Stoffen in Flüssigkeiten

57 Bei einem Verfahren zur Infrarot-optischen Bestimmung der Konzentration zumindest eines chemischen Analyten einer flüssigen Probe, wobei die flüssige Probe durch eine Probenküvette geleitet, mit Infrarotstrahlung eines einzigen schmalen Wellenlängenbereiches durchstrahlt und die Infrarotsorption gemessen wird, wird vorgeschlagen, daß der zu messende Analyt vor der Messung einer chemischen Reaktion unterworfen wird, welche die übrigen Bestandteile der flüssigen Probe unbeeinflusst läßt, sowie daß die durch die chemische Reaktion mit dem Analyten hervorgerufene Änderung der Infrarotabsorption als eindeutige Funktion der zu ermittelnden Konzentration des Analyten gemessen wird.



DE 197 48 849 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur infrarot-optischen Bestimmung der Konzentration zumindest eines chemischen Analyten einer flüssigen Probe, wobei die flüssige Probe durch eine Probenküvette geleitet, mit Infrarotstrahlung eines einzigen schmalen Wellenlängenbereiches durchstrahlt und die Infrarotabsorption gemessen wird.

Die Messung der Konzentration von Stoffen ist in vielen wissenschaftlichen und technischen Gebieten, wie etwa Chemie, Verfahrenstechnik, Fertigungstechnik, Medizintechnik, Umweltanalytik oder Lebensmittelanalytik von Wichtigkeit. Der infrarote Spektralbereich bietet für viele zu bestimmende Analyten charakteristische Absorptionsbanden, aus deren Intensität die Analytkonzentration im Prinzip ermittelt werden kann. Allerdings sind Infrarotspektrometer aufwendige, komplexe und unhandliche Geräte, die z. B. für eine On-Line-Messung an einer Produktionsanlage wenig geeignet sind. Häufig liegt überdies der Analyt in geringer Konzentration in einem Lösungsmittel vor, das im entsprechenden Wellenlängenbereich selbst absorbiert. Insbesondere in wässrigen Lösungen stellt die Absorption des Wassers im gesamten Infrarotbereich ein dominierendes Untergrundsignal dar. Die direkte Konzentrationsbestimmung wird dadurch schwierig und ungenau.

Ein möglicher Ausweg stellt die Messung bei mindestens zwei Wellenlängen dar, wobei eine so gewählt wird, daß nur die Untergrundabsorption durch das Lösungsmittel erfaßt wird, während die andere innerhalb der Absorptionsbande des Analyten liegt und somit Analytaborption und Untergrund erfaßt. Die Erzeugung der beiden Wellenlängen kann durch getrennte Strahlungsquellen oder durch zwei Bandfilter aus dem Spektrum einer einzigen breitbandigen Quelle erfolgen. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, daß das Verhältnis der Intensitäten beider Wellenlängen absolut konstant sein muß, da sonst Fehlmessungen auftreten. Bei zwei getrennten Lichtquellen fluktuieren die Intensitäten unabhängig, und ein konstantes Intensitätsverhältnis kann nur unvollkommen durch Einsatz aufwendiger Regelungsmaßnahmen erreicht werden. Auch bei einer einzigen Quelle ändert sich das Intensitätsverhältnis durch Änderungen in der Temperatur und den Abstrahleigenschaften der Quelle sowie der Transmission der Bandfilter. Auch in diesem Fall kann eine derartige Änderung nur durch Mitmessen und Nachregeln beider Intensitäten kompensiert werden, was einen beträchtlichen technischen Aufwand und hohe Kosten erfordert.

Aus der WO 85/04478 A1 ist ein Verfahren bekannt geworden, bei welchem die zu messende Flüssigkeit in eine transparente Meßküvette geleitet und mit Infrarotstrahlung einer Strahlungsquelle beaufschlagt wird. Die Kohlenwasserstoffkonzentration der Flüssigkeit wird auf der Basis der Differenz der Absorption der Flüssigkeit mit den Kohlenwasserstoffen verglichen mit der Absorption der reinen Flüssigkeit gemessen. Die Infrarotabsorption wird in einem vorgewählten, verhältnismäßig großen Wellenlängenbereich gemessen, welcher jenem Bereich entspricht, in dem der zu messende Kohlenwasserstoff einen Absorptionsbeitrag liefert. Der Beitrag der Flüssigkeit zur Absorption wird außerhalb dieses Bereiches gemessen und der eigentliche Meßwert durch eine Differenzbildung der gemessenen Absorptionswerte erhalten.

Aus der EP 0 265 630 A2 ist in diesem Zusammenhang eine Vorrichtung und ein Verfahren zur chemischen Analyse einer flüssigen Probe bekannt geworden, welche eine Einrichtung zur Messung der Lichtdurchlässigkeit, bestehend aus einer Lichtquelle, einem Fotodetektor und einem Si-

gnalprozessor aufweist. Zur Messung der Konzentration einer Substanz in der Flüssigkeit wird die Lichtquelle mit einem Reaktionsmittel bedeckt, welches mit der zu messenden Substanz in der Probe chemisch reagiert, wobei die Lichtdurchlässigkeit des Reaktionsmittels vor und nach Probenkontakt gemessen wird. Das Reaktionsmittel kann in einer festen Matrix vorliegen, beispielsweise in der Form eines Teststreifens oder ähnlicher Indikatormittel. Das Verfahren ist allerdings für On-Line-Messungen in einer Produktionsanlage nicht geeignet.

Aus der US-A 5 310 526 ist ein chemischer Sensor bekannt, welcher eine Meßküvette mit zwei Öffnungen aufweist, die durch jeweils einen porösen Stopfen verschlossen sind. Zwischen den beiden Stopfen wird eine Reaktionskammer gebildet, in welche durch einen der porösen Stopfen unter Druck die Probe und durch den anderen Stopfen ebenfalls unter Druck ein Reaktionsmittel zugeführt wird. Die Probe bzw. der zu messende Bestandteil der Probe, reagiert mit dem Reaktionsmittel und wird absorptionsspektroskopisch detektiert. Zur besseren Vermischung der Probe mit dem Reaktionsmittel steht die Reaktionskammer mit einem Ultraschallgeber in Verbindung. Das Reaktionsprodukt wird durch eine weitere Öffnung nach außen abgeführt.

Aus der GB 1 521 085 A ist ein Detektor für einen Infrarotanalysator bekannt, welcher zur Bestimmung der Konzentration einer bestimmten Komponente in einer flüssigen oder gasförmigen Probe dient. Zwischen der Probenküvette und der Strahlungsquelle ist ein für Infrarotstrahlung eines einzigen schmalen Wellenlängenbereiches durchlässiges Filter angeordnet.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren bzw. eine Vorrichtung zur infrarot-optischen Konzentrationsbestimmung vorzuschlagen, welches die Nachteile der genannten Verfahren und Vorrichtungen vermeidet und insbesondere für On-Line-Messungen in Produktionsanlagen geeignet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der zu messende Analyt vor der Messung einer chemischen Reaktion unterworfen wird, welche die übrigen Bestandteile der flüssigen Probe unbeeinflusst läßt, sowie daß die durch die chemische Reaktion mit dem Analyten hervorgerufene Änderung der Infrarotabsorption als eindeutige Funktion der zu ermittelnden Konzentration des Analyten gemessen wird.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur infrarot-optischen Bestimmung der Konzentration zumindest eines chemischen Analyten in einer flüssigen Probe mit einer von der Probenflüssigkeit durchströmten Probenküvette, welche im Strahlungsweg zwischen einer Strahlungsquelle zur Bereitstellung von Infrarotstrahlung und einem Detektor zur Messung der vom Analyten in der Probenküvette hervorgerufenen Infrarotabsorption angeordnet ist, wobei zwischen Probenküvette und Strahlungsquelle ein für Infrarotstrahlung eines einzigen schmalen Wellenlängenbereiches durchlässiges Filter angeordnet ist, zeichnet sich dadurch aus, daß der Probenküvette ein Reaktionsgefäß vorgeschaltet ist, in welchem der Analyt in einer sein Absorptionsverhalten ändernden Weise beeinflussbar ist.

Das erfindungsgemäße Meßprinzip soll im Folgenden an einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung erläutert werden, nämlich an einer Vorrichtung zur Messung von Phosphat in Getränken. Diese Messung ist deshalb von Bedeutung, weil verschiedenen Getränken Phosphorsäure als Säuerungsmittel zugesetzt wird. Bei der Produktionskontrolle dient das Phosphat häufig als Leitsubstanz zur Beurteilung der rezepturgemäßen Zusammensetzung des Getränks. Die Bestimmung erfolgte bisher meist durch die sogenannte Molybdänblau-Reaktion, die allerdings zweitauf-

wendig ist und keine On-line-Kontrolle zuläßt. Darüberhinaus ist die Methode in stark gefärbten Getränken ungenau, da sie auf Messung der Absorption im sichtbaren Spektralbereich beruht.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen Fig. 1 und Fig. 2 eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Meßverfahrens in zwei Schnittdarstellungen, sowie Fig. 3 die erfindungsgemäße Vorrichtung in schematischer Darstellung.

Als Strahlungsquelle dient in den Fig. 1 bis 3 ein Dünnschichtstrahler 1, der durch einen von einem Sinusgenerator 2 gelieferten, mit einer Frequenz f sinusförmig modulierten Stromfluß zu mit derselben Frequenz periodisch in der Intensität schwankender Abstrahlung von Infrarotstrahlung gebracht wird. Das zu untersuchende Getränk hat einen pH-Wert im sauren Bereich, d. h. Phosphat liegt praktisch ausschließlich in den Formen H_2PO_4 und H_3PO_4 (einfach geladenes Phosphat oder ungeladene Phosphorsäure) vor, die bei der angegebenen Wellenlänge nicht oder nur geringfügig absorbieren. Die vom Dünnschichtstrahler 1 emittierte Infrarotstrahlung tritt durch eine Probenküvette 3, die aus zwei planparallelen, infrarotdurchlässigen Filtern 4 und 5 gebildet wird. Eines der beiden Filter 4 ist als Schmalbandfilter ausgebildet, das in seinem Transmissionsmaximum mit der Absorptionsbande von PO_4^{3-} (dreifach geladenes Phosphat) (Absorptionsmaximum bei einer Wellenzahl von 1005 cm^{-1}) zusammenfällt. Ein pyroelektrischer Detektor 6 nimmt die durchgelassene Strahlungsenergie auf und wandelt sie in ein Spannungssignal. Das Signal, das mit der Frequenz f moduliert ist, wird mittels eines Lock-in-Verstärkers 7 detektiert. Durch Umschalten eines Dreiweghahns 8 kann die Probenflüssigkeit auf zwei verschiedenen Wegen zur Probenküvette 3 gelangen: Entweder direkt durch die Zweigleitung 9, so daß sie in der Probenküvette 3 den ursprünglichen pH-Wert hat und damit kein PO_4^{3-} enthält, oder durch ein Reaktionsgefäß 10, wo durch Reaktion mit Natronlauge der pH-Wert auf > 13.0 erhöht wird, so daß Phosphat praktisch ausschließlich in der dreifach geladenen Form vorliegt. Bei einer Schichtdicke der Küvette 3 von $25\text{ }\mu\text{m}$ ändert sich dadurch die Absorption der Probenflüssigkeit um $30\text{ mA}\cdot\text{U}$. für ein Gramm Phosphat pro Liter. Geeignete rauscharme Detektoren erlauben damit eine Auflösung der Konzentration auf besser als 1 mg/l , was die übliche Genauigkeit der Molybdänblauemethode deutlich übertrifft. Zur Abdichtung der Meßküvette dienen zwei O-Ringe 11 und 12, mit 13 ist eine $0,025\text{ mm}$ dicke Teflonfolie bezeichnet, welche die Schichtdicke der Küvette 3 definiert. Über den Behälter 14 wird das Reaktionsmittel dem Reaktionsgefäß 10 zugeführt.

Der chemische Einfluß, der in diesem Fall die Infrarotabsorption moduliert, ist eine pH-Wert-Änderung. Erfolgt diese Änderung vom ursprünglichen sauren pH-Wert nur auf einen pH-Wert zwischen 9 und 11, so liegt das Phosphat praktisch ausschließlich in der zweifach geladenen Form vor. Die Messung muß in diesem Fall innerhalb der Absorptionsbande dieser Spezies (1088 cm^{-1}) durchgeführt werden, die Vorrichtung bleibt dabei unverändert.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführung der Erfindung wird diese pH-Wert-Änderung nicht durch Reaktion mit Natronlauge, sondern mit einem festen Ionentauscher mit basischen Eigenschaften erreicht. Die Strahlungsquelle, die Meßküvette und die Detektionseinrichtung sind dabei gleich, wie in der vorhergehenden Ausführung. Anstelle des Kontakts mit Natronlauge tritt nun im Reaktionsgefäß 10 der Kontakt mit dem festen Ionentauscher, der den pH-Wert entsprechend erhöht.

Erfindungsgemäß kann die gewünschte pH-Wert-Änderung in den basischen Bereich auch durch Zusetzen einer Puffermischung, vorzugsweise Na_2CO_3 , NaHCO_3 erreicht

werden.

Vorteilhaften Ausführungen der Erfindung sind für die Messung anderer, insbesondere organischer Säuren geeignet. Die Messung von Citrat wird vorteilhaft über die IR-Absorption bei einer Wellenzahl von 1570 cm^{-1} durchgeführt. In diesem Bereich absorbiert nur die dreifach geladene Form. Der pH-Wert muß in diesem Fall von ca. 2 auf > 9 erhöht werden. Die Messung von Acetat kann bei einer Wellenzahl von 1250 cm^{-1} mit einer pH-Wert-Änderung von 2 auf > 7 erfolgen. Auch bei der Messung von Citrat und Acetat kann zur Erhöhung des pH-Wertes sowohl eine Lauge, beispielsweise Natronlauge, als auch ein fester, basischer Ionentauscher, verwendet werden.

Für weitere Ausführungsformen der Erfindung können andere chemische Prozesse als pH-Wert-Änderung herangezogen werden. Durch geeignete Wahl der Meßwellenlänge und der verwendeten chemischen Reaktion können somit verschiedene Analyte detektiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur infrarot-optischen Bestimmung der Konzentration zumindest eines chemischen Analyten einer flüssigen Probe, wobei die flüssige Probe durch eine Probenküvette geleitet, mit Infrarotstrahlung eines einzigen schmalen Wellenlängenbereiches durchstrahlt und die Infrarotabsorption gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der zu messende Analyt vor der Messung einer chemischen Reaktion unterworfen wird, welche die übrigen Bestandteile der flüssigen Probe unbeeinflusst läßt, sowie daß die durch die chemische Reaktion mit dem Analyten hervorgerufene Änderung der Infrarotabsorption als eindeutige Funktion der zu ermittelnden Konzentration des Analyten gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Probe vor der Messung mit einer Säure, Base oder Puffermischung versetzt wird, wobei sich der pH-Wert der Probe verändert und sich unterschiedlich geladene Formen des Analyten bilden, die sich in ihrer Infrarotabsorption deutlich unterscheiden, welche als eindeutige Funktion der zu ermittelnden Konzentration des Analyten gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Phosphorsäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1005 cm^{-1} durchgeführt wird, daß der Probe eine Lauge, vorzugsweise Natronlauge, zugesetzt wird, bis der pH-Wert der Probe in den stark basischen Bereich, vorzugsweise $\text{pH} > 13$, erhöht wird, bei welchem pH-Wert praktisch ausschließlich Phosphat in der absorbierenden, dreifach geladenen Form vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Phosphorsäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1088 cm^{-1} durchgeführt wird, daß der Probe eine Lauge, vorzugsweise Natronlauge, zugesetzt wird, bis der pH-Wert der Probe in den mäßig basischen Bereich, vorzugsweise zwischen $\text{pH} = 9$ bis 11 erhöht wird, bei welchem pH-Wert praktisch ausschließlich Phosphat in der absorbierenden, zweifach geladenen Form vorliegt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Phosphorsäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1088 cm^{-1} durchgeführt wird, daß der Probe eine Puffermischung, vorzugsweise

Na_2CO_3 , NaHCO_3 zugesetzt wird, bis der pH-Wert der Probe in den mäßig basischen Bereich, vorzugsweise zwischen pH = 9 bis 11 erhöht wird, bei welchem pH-Wert praktisch ausschließlich Phosphat in der absorbierenden, zweifach geladenen Form vorliegt

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Phosphorsäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1005 cm^{-1} durchgeführt wird, daß die Probe vor der Messung mit einem festen, stark basischen Ionentauscher kontaktiert wird, wodurch sich der pH-Wert der Probe in den stark basischen Bereich, vorzugsweise pH > 13 erhöht, bei welchem pH-Wert praktisch ausschließlich Phosphat in der absorbierenden, dreifach geladenen Form vorliegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Phosphorsäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1088 cm^{-1} durchgeführt wird, daß die Probe vor der Messung mit einem festen, basischen Ionentauscher kontaktiert wird, wodurch sich der pH-Wert der Probe in den mäßig basischen Bereich, vorzugsweise pH = 9 bis 11, erhöht, bei welchem pH-Wert praktisch ausschließlich Phosphat in der absorbierenden, zweifach geladenen Form vorliegt.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Zitronensäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1570 cm^{-1} durchgeführt wird, daß der Probe eine Lauge, vorzugsweise Natronlauge, bis der pH-Wert in den basischen Bereich, vorzugsweise pH > 9, erhöht wird, bei welchem pH-Wert praktisch ausschließlich Citrat in der absorbierenden, dreifach geladenen Form vorliegt.

9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Zitronensäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1570 cm^{-1} durchgeführt wird, daß der Probe eine Puffermischung, vorzugsweise Na_2CO_3 , NaHCO_3 , zugesetzt wird, bis der pH-Wert in den basischen Bereich, vorzugsweise pH > 9, erhöht wird, bei welchem pH-Wert praktisch ausschließlich Citrat in der absorbierenden, dreifach geladenen Form vorliegt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Zitronensäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1570 cm^{-1} durchgeführt wird, daß die Probe vor der Messung mit einem festen, basischen Ionentauscher kontaktiert wird, wodurch sich der pH-Wert der Probe in den basischen Bereich, vorzugsweise pH > 9, erhöht, bei welchem pH-Wert praktisch ausschließlich Citrat in der absorbierenden, dreifach geladenen Form vorliegt.

11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Messung der Konzentration von Essigsäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1250 cm^{-1} durchgeführt wird, daß der Probe eine Lauge, vorzugsweise Natronlauge, zugesetzt wird, bis der pH-Wert der Probe in den basischen Bereich erhöht wird, bei welchem pH-Wert Essigsäure praktisch ausschließlich in der absorbierenden, einfach geladenen Form als Acetat vorliegt.

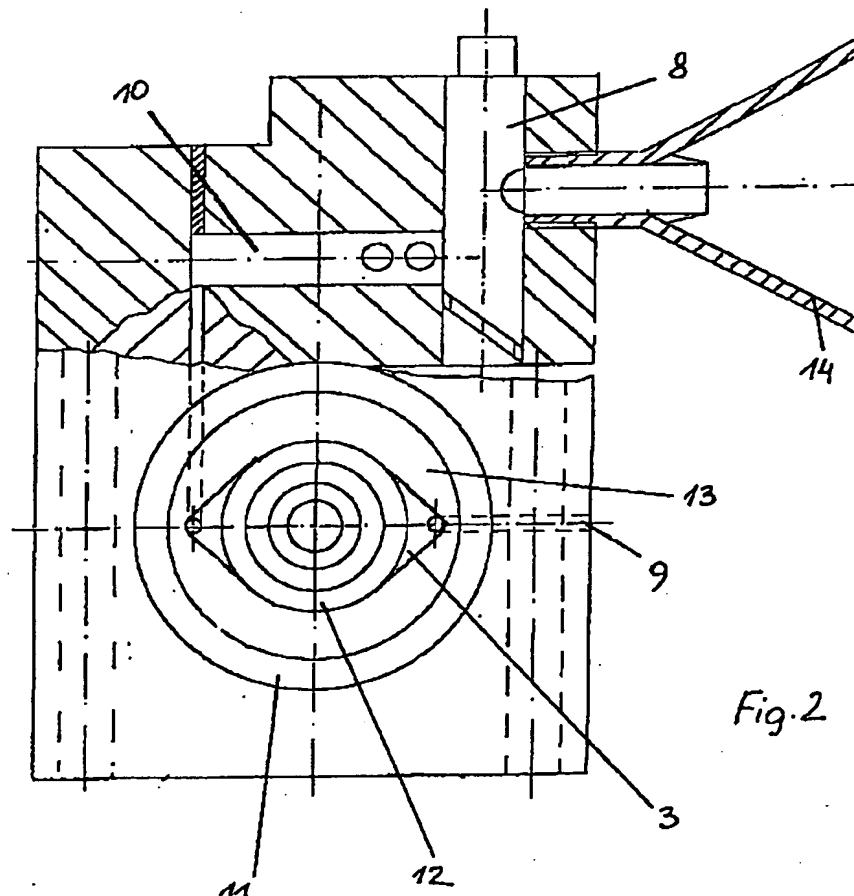
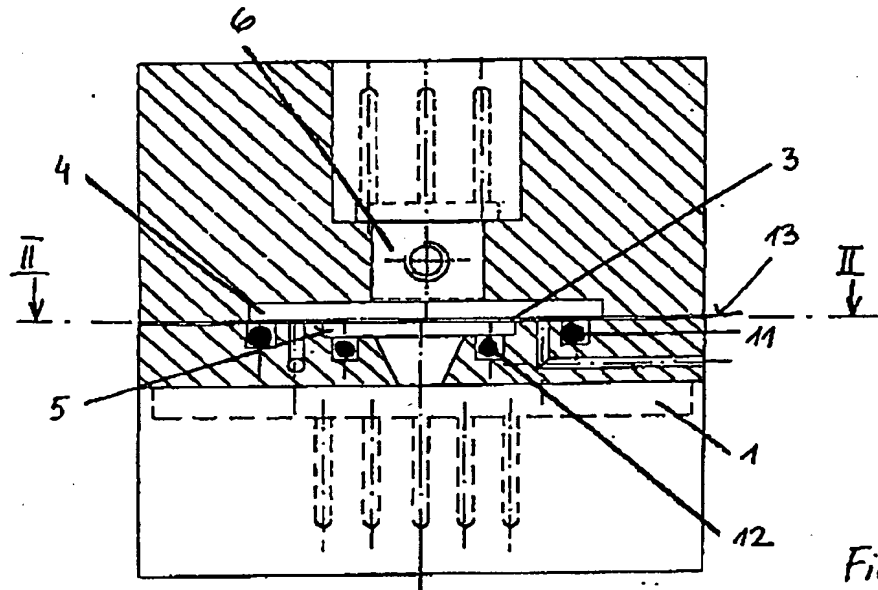
12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Messung der Konzentration von Essigsäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1250 cm^{-1} durchgeführt wird, daß der Probe eine Puffermischung, vorzugsweise

Na_2CO_3 , NaHCO_3 , zugesetzt wird, bis der pH-Wert der Probe in den basischen Bereich erhöht wird, bei welchem pH-Wert Essigsäure praktisch ausschließlich in der absorbierenden, einfach geladenen Form als Acetat vorliegt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung der Konzentration von Essigsäure in flüssigen Proben die Absorptionsmessung bei einer Wellenzahl von 1250 cm^{-1} durchgeführt wird, daß die Probe vor der Messung mit einem festen, basischen Ionentauscher kontaktiert wird, wodurch sich der pH-Wert der Probe in den basischen Bereich erhöht, bei welchem pH-Wert Essigsäure praktisch ausschließlich in der absorbierenden, einfach geladenen Form als Acetat vorliegt.

14. Vorrichtung zur infrarot-optischen Bestimmung der Konzentration zumindest eines chemischen Analyten in einer flüssigen Probe, mit einer von der Probenflüssigkeit durchströmten Probenküvette (3), welche im Strahlungsweg zwischen einer Strahlungsquelle (1) zur Bereitstellung von Infrarotstrahlung und einem Detektor (6) zur Messung der vom Analyten in der Probenküvette (3) hervorgerufenen Infrarotabsorption angeordnet ist, wobei zwischen Probenküvette (3) und Strahlungsquelle (1) ein für Infrarotstrahlung eines einzigen schmalen Wellenlängenbereiches durchlässiges Filter (4) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenküvette (3) ein Reaktionsgefäß (10) vorgeschaltet ist, in welchem der Analyt in einer sein Absorptionsverhalten ändernden Weise beeinflussbar ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



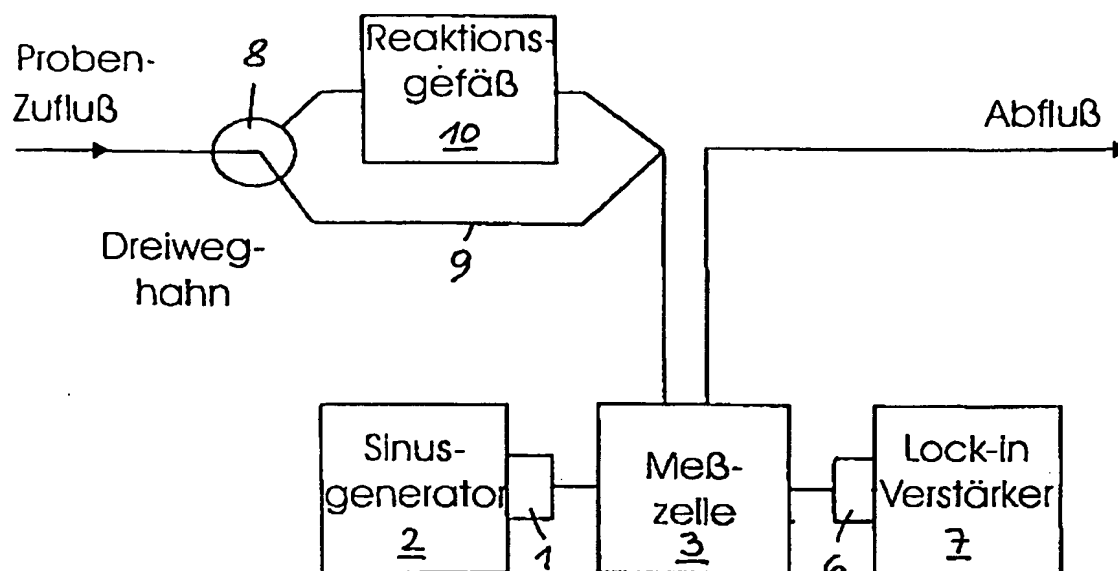


Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.